Untersuchungen
in der Gruppe der β-Flavone.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät II
der Universität Bern

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

MAX MÜLLER
aus Winterthur.

BERN
Buchdruckerei Hans Schenk
1929

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. J. TAMBOR angenommen.

Bern, den 22. November 1928.

Der Dekan:

Prof. **S. Mauderli.**

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für organische Chemie der Universität Bern unter Leitung von Herrn Professor Dr. J. TAMBOR ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Jos. Tambor,

für seine anregende Belehrung und den gütigen Beistand, den er mir während der Ausführung meiner Arbeit angedeihen liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Meiner lieben Mutter
und dem Andenken meines unvergesslichen Vaters
in Dankbarkeit gewidmet.

Den genau studierten „Chalkonen" kann man, wie die Arbeiten der letzten Jahre zeigen, noch immer neue Seiten abgewinnen.

Im Jahre 1924 erschien von C. Weygand[1]) eine Arbeit über isomere p'-Methyl-Chalkone, die zu lebhaften Diskussionen und Versuchen Anlass gaben.

Durch Kondensation von Benzaldehyd und p-Methyl-acetophenon mit Natronlauge erhielten St. v. Kostanecki und Rossbach[2]) das p'-Methyl-aceto-chalkon (p-Tolyl-styrylketon) vom Smp. 77°. Viele Jahre nachher beschreibt C. Sorge[3]) eine auf ganz gleiche Weise entstandene Substanz vom Smp. 59-60° und bezeichnet sie als 1-Phenyl-3-p-tolyl-propenon-3, weist ihr also die gleiche Strukturformel zu, wie Kostanecki der bei 77° schmelzenden.

$$C_6H_5—CH=CH—CO.C_6H_4.CH_3\,(p).$$

C. Weygand zeigte aber, dass die Verbindungen Kostaneckis und Sorges strukturidentische, isomere Formen des p'-Methyl-Chalkons darstellen.

Beide Formen liefern bei der Behandlung mit Brom in Aether das gleiche Dibromid vom Smp. 175-176°, das gleiche Zinntetrachlorid-Additionsprodukt von der Formel
$2\ C_6H_5—CH=CH—CO.C_6H_4.CH_3.\ SnCl_4$ vom Smp. 85° und das gleiche Anilin-Additionsprodukt vom Smp. 141°.

Dem letzteren könnte entweder Formel I oder II zukommen.

$$\text{I}\quad C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_4.CH_3\,(p).$$
$$\text{II}\quad C_6H_5.CH_2.CH(NH.C_6H_5).CO.C_6H_4.CH_3\,(p).$$

Wahrscheinlich besitzt das Anilin-Additionsprodukt nach neueren Forschungen die Formel I.

Von den beiden Formen ist die höher schmelzende die stabilere, und es lässt sich die bei 59° schmelzende durch Berührung mit der höher schmelzenden fast augenblicklich, quantitativ, in diese höher schmelzende überführen.

---

[1]) C. Weygand, B. **57**, 413, (1924).
[2]) St. v. Kostanecki und G. Rossbach, B. **29**, 2246, (1896).
[3]) C. Sorge, B. **35**, 1070, (1902).

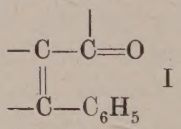
Auf einen ganz analogen Fall stiessen W. Dilthey und W. Radmacher[1]), als sie die Acetylverbindung des 3-Aminochalkons $CH_3.CO.NH.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$, darstellten, wobei auch das höher schmelzende Isomere die stabilere Form war.

C. Weygand und A. Matthes[2]) berichten über einen Parallelfall zur Isomerie der drei cis-Zimtsäuren am p'-Methylchalkon.

Es liess sich zeigen, dass die Abwandlung des Zimtsäuremoleküls, der Ersatz der Hydroxyl- durch die p-Tolylgruppe, fast sämtliche charakteristischen Isomerieerscheinungen der drei cis-Zimtsäuren nahezu unverändert liess.

Die immer mehr zu Tage tretende Analogie mit der cis-Zimtsäure liess C. Weygand und A. Matthes nach einer dritten Form des p'-Methyl-Chalkons suchen. Sie fanden in der Tat, dass hoch erhitzte Schmelzen, wenn sie sehr schnell abgekühlt werden, zu einer dritten Form vom Smp. 45° erstarren, der γ-Form.

Da für die Allo- und Iso-Zimtsäure die cis-Konfiguration sicher gelten darf, wird man auch den substituierten Chalkonen die gleiche Konfiguration zuweisen müssen, und die den beiden Triaden zu Grunde liegende Gruppierung kann deshalb folgendermassen spezialisiert werden:



I

Es war nach den dabei gewonnenen neuen Ansichten wichtig, andere Derivate der Gruppierung I auf ihre Fähigkeit zur Bildung analoger Formen zu untersuchen.

C. Weygand und H. Hennig[3]) fanden, gestützt auf die Angaben von C. H. Sluiter[4]), wonach der von Wislicenus[5]) dargestellte o-Aethyläther des Dibenzoyl-methans, das β-Aethoxychalkon, $C_6H_5.C(OC_2H_5):CH.CO.C_6H_5$ in zwei Formen vom Smp. 77°—78° (Wislicenus) und 61° (Sluiter) vorkommt, auch die dritte isomere Verbindung des β-Aethoxychalkons vom Smp. 80—81°, die α-Form.

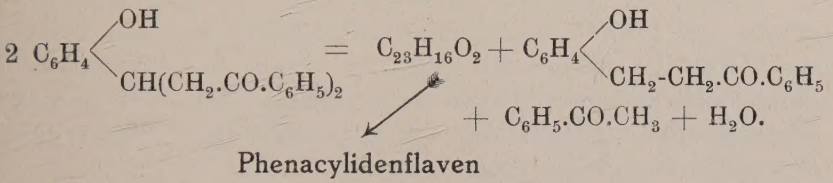
---

[1]) W. Dilthey und W. Radmacher, B. **58**, 361, (1925).
[2]) C. Weygand und A. Matthes, A. **449**, 29, (1926).
[3]) C. Weygand, B. **59**, 2249, (1926).
[4]) C. H. Sluiter, R. **24**, 368, (1904).
[5]) J. Wislicenus, A. **308**, 227, (1899).

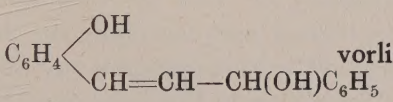
Ch. Dufraise und A. Gillet[1]) gelang es noch eine vierte Form des β-Aethoxy-chalkons vom Smp. 74—75° aufzufinden, die auch schon C. Weygand[2]) beobachtete, ohne jedoch dieser Erscheinung besondere Bedeutung beizulegen.

Paul Pfeiffer[3]) ist es gelungen, im Anschluss an seine synthetischen Arbeiten auf dem Gebiete des Rotholz- und Blauholzfarbstoffes, einige neue Hydrochalkone und Hydrochalkole darzustellen.

Das erste hydrierte Chalkon wurde von W. Feuerstein und St. v. Kostanecki[4]) durch Einwirkung von Mineralsäure auf das 2-Oxybenzaldiacetophenon erhalten.



Phenacylidenflaven

Dafür, dass das 2-Oxybenzylacetophenon und nicht der isomere ungesättigte Alkohol  vorliegt, spricht der Umstand, dass beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat nicht eine Diacetylverbindung, sondern eine Monoacetylverbindung erhalten wurde.

Nach Paul Pfeiffer[5]) werden die Hydrochalkone am besten durch katalytische Hydrierung der Chalkone in Gegenwart von Platin-Mohr dargestellt.

$$C_6H_5—CH_2—CH_2—CO—C_6H_5$$

In Fällen, wo sich unverändertes Chalkon durch Umkristallisieren nicht ganz entfernen lässt, bedient man sich zur Reindarstellung der Oxime.

---

[1]) Ann. Chim. Phys., (10), **4**, 306, (1926).
[2]) C. Weygand, B. **60**, 2428, (1927).
[3]) Paul Pfeiffer und Mitarbeiter, J. f. pr. Ch. **119**, 109; C. **1928**, II 140.
[4]) W. Feuerstein und St. von Kostanecki ,B. **31**, 718, (1898).
[5]) Paul Pfeiffer, J. f. pr. Ch. **119**, 109.
C. **1928**, II, 140.

Interessant ist, dass gewisse Hydrochalkone lichtempfindlich sind und in gelbe Substanzen übergehen, deren Natur noch unbekannt ist.

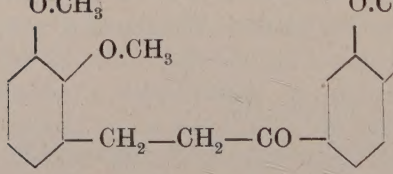
Mit Grignard'schem Reagens lassen sich die Hydrochalkone in tertiäre Alkohole überführen.

P. Pfeiffer gelang es, Methoxyhydrochalkone, halogenisierte Hydrochalkone und Naphto-hydrochalkone darzustellen. Von letzteren erhielten schon Pfeiffer und Grimmer[1]) durch katalytische Reduktion von Anisalacetonaphtol eine solche Verbindung. Ueber Hydrochalkole scheint, laut Literaturangaben, noch sehr wenig gearbeitet worden zu sein.

Das erste, einfache Hydrochalkol $C_6H_5CH_2.CH_2.CHOH.C_6H_5$ wurde von Perkin und Stenhouse[2]) erhalten und von Strauss und Grindel[3]) näher untersucht. Da sich das Hydrochalkol durch Hochvakuumdestillation nicht reinigen lässt, weil partielle Wasserabspaltung stattfindet, wurde dasselbe von P. Pfeiffer über den p-Nitrobenzoesäureester gereinigt.

Auch o-Chlorverbindungen der Hydrochalkole sind bekannt geworden. Zu ihrer Synthese stellt man zunächst aus o-Chlorbenzaldehyd und Acetophenon das Chalkon dar und reduziert dieses mit Natriumamalgam und Alkohol zum o-Chlorhydrochalkol.

Substituierte Chalkone und Hydrochalkone kann man nach F. v. Hornstein[4]) synthetisieren, indem man die Chloride von Zimt- und Hydrozimtsäuren bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Alkylaether von Phenolen einwirken lässt.

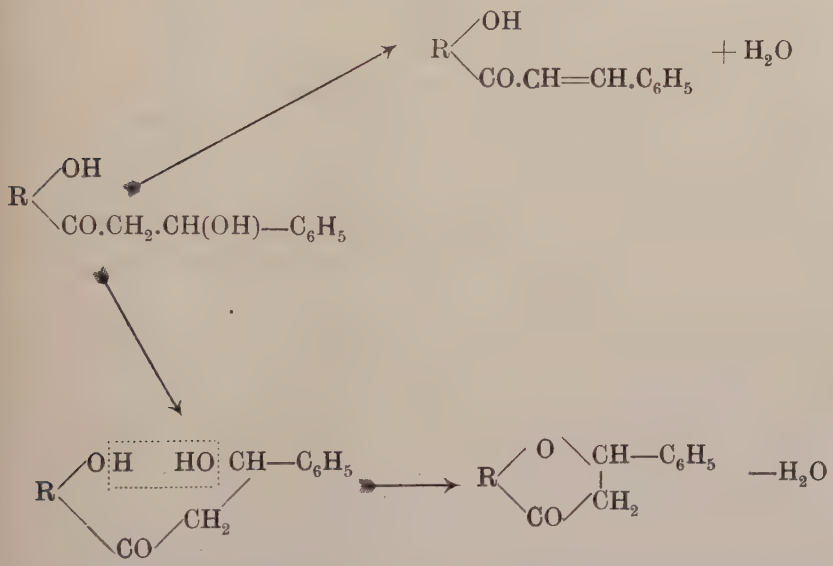


2—3—3′—4′— Tetramethoxyhydrochalkon.

Die Chalkone lassen sich in Flavanone überführen. St. v. Kostanecki, R. Levi und J. Tambor[5]) beobachteten bei der Ein-

[1]) B. **50**, 926, (1917).
[2]) Perkin und Stenhouse, Soc. **59**, 1008, (1891).
[3]) Strauss und Grindel, C. **1924**, II, 2249.
[4]) Zur Kenntnis des Diphenylpropinons. Dissertation, Bern, 1922.
[5]) St. v. Kostanecki, R. Levi, J. Tambor; B. **32**, 326, (1899).

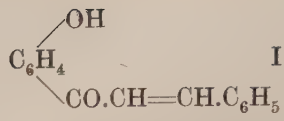
wirkung der Aldehyde auf Ketone, bei der bekanntlich zuerst eine Aldolkondensation eintritt, dass nicht nur Wasserabspaltung in der Seitenkette eintreten kann unter Bildung eines ungesättigten Ketons (Chalkon), sondern auch unter Ringschliessung zu einem Dihydroflavon, welches FLAVANON genannt wurde. Diese Ansicht hat sich im Laufe der Untersuchungen bestätigt. Durch Bromierung in Schwefelkohlenstofflösung wird ein Wasserstoffatom des Dihydro-γ-Pyronringes durch Brom ersetzt. Das entstandene Bromflavanon spaltet bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge ein Molekül Bromwasserstoff ab und liefert einen Körper, der alle Eigenschaften eines Flavonderivates besitzt und auch als solches identifiziert wurde.



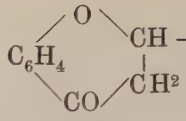
Die Beobachtungen von St. v. Kostanecki, Lampe und Tambor [1]), dass die o-Oxychalkone (Typ. I) ganz allgemein durch Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit verdünnter Mineralsäure in Flavanone (Typ. II) übergehen, veranlasste St. v. Kostanecki und Szabranski [2]), die Synthese des Flavanons selbst in Angriff zu nehmen.

---

[1]) St. von Kostanecki, Lampe und Tambor, B. **37**, 788, (1904).
[2]) St. von Kostanecki und Szabranski, B. **37**, 2635, (1904).



I



II

Der Ringschluss des o-Oxy-benzalacetophenons wurde durch vierundzwanzigstündiges Kochen mit viel alkoholischer Salzsäure bewirkt, wobei Flavanonbildung nur zum geringen Teil (10-15%) erfolgte.

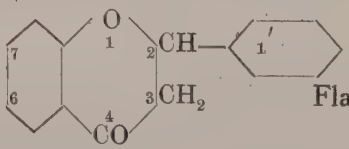
Adalbert Löwenbein[1]) gelang es, die Darstellung des Flavanons wesentlich zu vereinfachen, indem er eine konzentrierte alkoholische Lösung von Oxy-chalkon mit viel 1—2% wässriger Natronlauge zwölf Stunden sich selbst überliess.

Gestützt auf die Angaben von A. Löwenbein[1]) und meine Erfahrung, dass bei der Synthese von o-Oxy-chalkonen sich immer Spuren vom Flavanonkörper bei Gegenwart von Wasser bilden, kochte ich die Komponenten (1-Aceto-2-Naphtol und Anisaldehyd), um ein reines Produkt zu erhalten, unter **Ausschluss von Alkohol,** längere Zeit mit 1,5% Natronlauge auf dem Wasserbade. Die Ausbeute des so gewonnenen Flavanonderivates war sehr gut und betrug ca. 90% der Theorie.

Die Flavanone sind in letzter Zeit höchst interessant geworden. Yasuhiko Asahina und Mototaro Inubuse[2]) fanden, dass dem Naringenin eine andere als bisher angenommene Konstitutionsformel gebührt. Die Ansicht, dass das Naringenin ein Tetrahydro-oxy-chalkon sei, vertrat Tutin[3]), der die von ihm aufgestellten Formeln für das Eriodictyol, Homo-eriodictyol und Hesperetin aus Analogiegründen auf das Naringenin übertrug.

Nun haben Asahina und Inubuse[4]) gezeigt, dass das Sakuranetin (I) und Hesperetin (II) nicht zu den Chalkonen, sondern zu den Flavanon-derivaten *) gehören, und dass man das Naringenin in diese Gruppe einzureihen hat.

*)



Flavanon

[1]) A. Löwenbein, B. **57,** 1515, (1924).
[2]) B. **61,** 1514, (1928).
[3]) Tutin, Journ. chem, soc. London, **97,** 2054.
[4]) Journ. pharmac. Soc. Japan, Nr. 550 und Nr. 553.

Beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure liefert das Naringenin ein Triacetylderivat, welches mit Eisenchlorid keine, beim Reduzieren mit Magnesium und Salzsäure, aber eine Rotfärbung gibt. Bei längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird dagegen ein Tetraacetat erhalten, das bei der Reduktion keine Färbung mehr gibt.

Bei der Methylierung mit Diazomethan liefert Naringenin einen Dimethylaether, der sich identisch mit dem Sakuranetinmonomethyläther (III) erwies. Hieraus folgt, dass das Naringenin (IV) ein 5-7-4′-Trioxy-flavanon ist.

I 5-4′-Dioxy-7-methoxy-flavanon.
II 5-7-3′-Trioxy-4′-methoxy-flavanon.
III 5-Oxy-7-4′-methoxy-flavanon.
IV 5-7-4′-Trioxy-flavanon.

Gerade die Oxy-flavanone sind interessant, weil das Butin ein Oxy-flavanon ist. A. G. Perkin und Hummel[1]) ist es gelungen, das natürliche Butein (Chalkonderivat) in das isomere Butin umzuwandeln, was später durch die Synthese des Butins durch A. Göschke und J. Tambor[2]) bestätigt wurde.

Meine Aufgabe war, die Gruppe des Benzolo-β-flavons zu untersuchen.

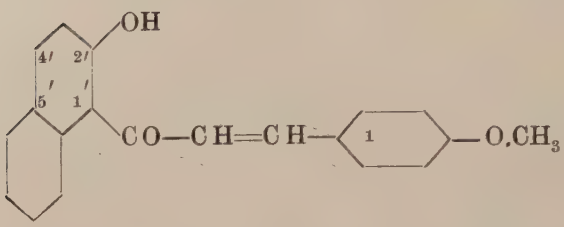
Ich kondensierte 1-Aceto-2-Naphtol mit Anisaldehyd und erhielt das entsprechende Chalkon, Flavanon und Flavon, jedoch die Veruche zur Darstellung des Flavanols misslangen.

Die Oxydation des Flavanons mittelst Bleitetracetat zum Flavanol blieb erfolglos und führte nur zur Bildung des Flavons.

[1]) A. G. Perkin und Hummel, Soc. **85**, 1459, (1904).
[2]) A. Göschke und J. Tambor, B. **45**, 186, (1912).

Kondensation von 1-Aceto-2-Naphtol mit Anisaldehyd.

2′-Oxy-4-methoxy-5′-6′-benzolo-chalkon.



2 gr. Anisaldehyd (1 Mol) und 3 gr. (1 Mol) 1-Aceto-2-Naphtol[1]) werden in Alkohol aufgelöst und mit einer Lösung von 5 gr. Aetzkali in 50 gr. Alkohol versetzt; es tritt Rotfärbung ein.

Nach dreistündigem Stehen wurde die Lösung auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung 30 Minuten lang gekocht. Das mit Eis gekühlte Kondensationsprodukt wurde mit 25 % kalter Essigsäure angesäuert und kräftig geschüttelt. Es schied sich ein gelb- bis oranger Niederschlag ab, der aus Alkohol umkristallisiert wurde. Orange Nadeln vom Smp. 135,5°.

Analyse:

0,0992 gr. Substanz;	0,2872 gr. CO_2 und	0,0496 gr. H_2O.
$C_{20}H_{16}O_3$	Ber: 78,94% C	5,26% H
	Gef: 78,96% C	5,55% H

Beim Betupfen mit conc. Schwefelsäure färben sich die Nadeln rot, die Lösung ist gleichfalls rot; nach kurzer Zeit wird sie orange und schliesslich gelb.

2′-Acetoxy-4-methoxy-5′-6′-benzolo-chalkon.

Das Chalkonderivat wird in Pyridin aufgelöst und mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt. Man schüttelt gut und lässt die Lösung 2 Tage stehen; dann giesst man sie

[1]) B. 54, 711, (1921) und B. 56, 1305, (1923).

in schwach mit Essigsäure angesäuertes Wasser. Es scheidet sich in der Kälte ein orange gefärbtes Oel ab, das bald erstarrt. Aus Alkohol umkristallisiert, erhält man kleine, bernsteingelbe, derbe Prismen vom Smp. 115°.

Analyse:

0,1412 gr Substanz:	0,3966 gr. CO_2 und	0,0656 gr. H_2O.	
$C_{22}H_{18}O_4$	Ber: 76,30% C	5,20% H	
	Gef: 76,60% C	5,16% H	

Bromierung des 2' - Acetoxy - 4 - methoxy - 5' - 6' - benzolo - chalkons.

2' - Acetoxy - 4 - methoxy - 5' - 6' - benzolo - chalkon - dibromid.

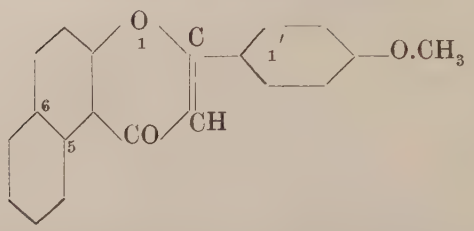
1 gr. des Acetylproduktes (1 Mol.) wird in Chloroform aufgelöst und mit 0,5 gr. Brom (2 Atm.), gelöst in Chloroform, versetzt. Man lässt in einer Kristallisierschale bei gewöhnlicher Temperatur das Lösungsmittel verdunsten. Es bleibt ein gelblich-weisser Rückstand zurück, der sich aus reinem, acetonfreiem Methylalkohol (Merck) umkristallisieren lässt. Dieses zweimal so gereinigte Produkt bildet schöne, weisse Nadeln, die bei 142° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse:

0,2018 gr. Substanz:	0,3855 gr. CO_2 und	0,0636 gr. H_2O.	
$C_{22}H_{18}O_4Br_2$	Ber: 52,17% C	3,58% H	
	Gef: 52,05% C	3,50% H	
0,1582 gr. Substanz:	0,1178 gr. AgBr.		
	Ber: 31,59% Br		
	Gef: 31,69% Br.		

Verseifung des 2'-Acetoxy-4-methoxy-5'-6'-benzolo-chalkon-dibromides.

4'-Methoxy-5-6-benzolo-flavon.



a) Mit 8% Kalilauge bei Zimmertemperatur.

Da das 2'-Acetoxy-4-methoxy-5'-6'-benzolo-chalkon-dibromid in kaltem Alkohol praktisch so gut wie unlöslich ist, wird 0,5 gr. (1 Mol.) desselben fein gepulvert, in Pyridin aufgelöst, mit der gleichen Menge Alkohol und mit 8 cm^3 8% Kalilauge versetzt. Nach dreitägigem Stehen der Lösung bei Zimmertemperatur dunkelt die Lösung unter Auftreten von geringer Fluroeszenz.

Nach Zusatz von etwas Wasser schied sich ein gelb-grüner, gallertiger Niederschlag aus, der durch Erwärmen der Lösung zusammenballte und sich dann leicht abfiltrieren liess. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol erhielt ich citronengelbe Nädelchen vom Smp. 163°.

Beim Betupfen der Kristalle mit conc. Schwefelsäure werden sie ziegelrot. Die Lösung ist rot und fluoresziert intensiv.

Das Auftreten der Fluoreszenz deutet auf einen Flavonkörper; die rote Färbung auf das nebenbei entstandene Oxindogenid.

St. v. Kostanecki und F. W. Osius[1]) beobachteten bei der Darstellung des 3-Aethoxy-flavons und des 3-Oxy-flavons, dass die rohen Kondensationsprodukte mit conc. Schwefelsäure rote Färbungen zeigten, die auf das Vorhandensein geringer Beimengungen der entsprechenden Benzalcumaranonderivate hindeuteten. Schon die **geringsten Mengen** eines Benzalcumaranonabkömmlings lassen sich an der orangeroten Färbung mit conc. Schwefelsäure erkennen.

---

[1]) B. **32**. 324. (1899).

Analyse:

0,0902 gr. Substanz: 0,2622 gr. CO_2 und 0,0366 gr. H_2O.
$C_{20}H_{14}O_8$ Ber: 79,44% C 4,67% H
Gef: 79,28% C 4,50% H

Nach längerem Stehen des mit conc. Schwefelsäure befeuchteten Verseifungsproduktes bemerkte ich gelegentlich, dass die anfängliche Rotfärbung verschwunden war. Ich vermutete, dass man das Flavonderivat von beigemengten Oxindogenidspuren mit conc. Schwefelsäure reinigen könnte.

Eine kleine Probe des Verseifungsproduktes wurde mit reiner conc. Schwefelsäure überschichtet und 14 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit war die anfängliche Rotfärbung der sauren Lösung verschwunden, und es schieden sich in der durch Luftfeuchtigkeit verdünnten Schwefelsäure gelbe Kristalle aus. Das Ganze wurde auf Ton gegossen, und der feste Rückstand aus Methylalkohol umkristallisiert.

Ich erhielt citronengelbe Nädelchen vom Smp. 163°. Der Mischschmelzpunkt dieser mit denen, die nicht mit Schwefelsäure behandelt waren, gab keine Depression.

Das mit Schwefelsäure gereinigte Produkt mit Schwefelsäure befeuchtet, gab keine Rotfärbung mehr; die schwefelsaure Lösung zeigte intensiv blaugrüne Fluoreszenz.

Der Mischschmelzpunkt des so gereinigten Flavonkörpers (Smp. 163°) mit dem synthetisch hergestellten reinen Oxindogenid (Smp. 170°) liegt bei 148°.

b) Mit 8% Kalilauge in der Wärme.

0,5 gr. (1 Mol.) des 2'-Acetoxy-4-methoxy-5'-6'-benzolochalkon-dibromides wird in der Wärme in Alkohol aufgelöst und mit 8 cm^3 8% warmer Kalilauge versetzt. Die Lösung färbt sich intensiv rot. Man lässt abkühlen, versetzt mit Wasser; es scheidet sich ein graugrüner Niederschlag ab.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren desselben aus Methylalkohol, erhält man gelbe Nädelchen vom Smp. 167°, die sich in conc. Schwefelsäure mit blutroter Farbe, aber ohne Fluoreszenz, lösen. (Oxindogenid).

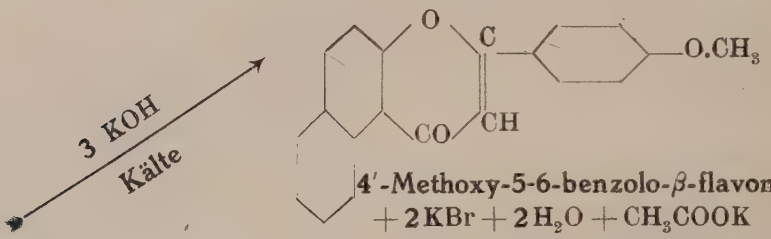
Der Mischschmelzpunkt dieses Verseifungsproduktes (Smp. 167°) mit dem synthetischen Oxindogenid (Smp. 170°) liegt bei 169°.

c) Mit 50% Kalilauge in der Wärme.

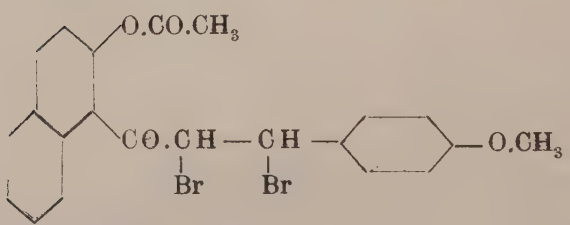
0,5 gr. (1 Mol.) des 2'-Acetoxy-4-methoxy-5'-6'-benzolo-chalkon-dibromides wird in heissem Alkohol aufgelöst und mit 3 cm^3 heisser 50% Kalilauge langsam versetzt.

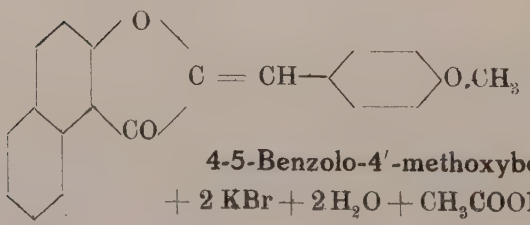
Die Lösung färbt sich sofort blutrot. Nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur fallen gelbgrüne Nädelchen aus. Werden sie aus Methylalkohol umkristallisiert, so erhält man feine gelbe Nädelchen, die bei 167° schmelzen. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist blutrot, ohne Fluoreszenz (Oxindogenid). Der Mischschmelzpunkt dieses Verseifungsproduktes (Smp. 167°) mit dem des synthetischen Oxindogenides (Smp. 170°) liegt bei 169°.

Es fand also die Bildung des fünfgliedrigen Ringes statt.



4'-Methoxy-5-6-benzolo-β-flavon
+ 2 KBr + 2 H_2O + CH_3COOK





4-5-Benzolo-4'-methoxybenzal-cumaranon.
+ 2 KBr + 2 H_2O + CH_3COOK

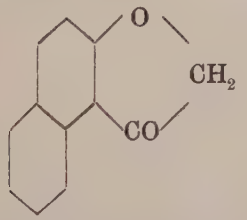
Darstellung der β-Naphtoxylessigsäure.[1])

$C_{10}H_7—O—CH_2COOH$ (β).

In einem Rundkolben werden 100 gr. (1 Mol.) β-Naphtol in 360 gr. (2 Mol.) Kalilauge (1 : 2) aufgelöst und mit einer wässrigen Lösung von 95 gr. (1 Mol.) Monochloressigsäure versetzt. Die dunkelbraune Lösung wird durch Zusatz von Wasser auf ein Volumen von etwa 2 Liter gebracht und 4 Stunden auf dem Wasserbade unter öfterm Umschütteln erwärmt. Darauf gibt man in der Wärme 100 cm^3 Salzsäure (1,19) hinzu; die β-Naphtoxylessigsäure fällt in kristallinen, hellgelben Flocken aus. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Dieser graugrüne Rohkörper zeigte einen Smp. von 145°—150° und wurde in einer Ausbeute von 95% der Theorie (berechnet auf angewandtes Naphtol) erhalten. Er besass genügende Reinheit für die weitere Verarbeitung.

Darstellung des β-Naphtocumaranons[2]).



10 gr. (1 Mol.) durch Kristallisation aus Alkohol gereinigte β-Naphtoxylessigsäure wurden in 100 cm^3 wasserfreiem Benzol suspendiert und mit 15 gr. (1,5 Mol.) feingepulvertem Phosphorpentachlorid versetzt. Das Ganze wird auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung solange erhitzt, bis sich alles, von kleinen Verunreinigungen abgesehen, gelöst hat. Unter starkem Schütteln versetzt man hierauf die benzolische Säurechloridlösung portionenweise mit 18 gr. (1,5 Mol.) fein gepulvertem, wasser-

[1]) Fritz Spitzer, B. **34**, 3192, (1901).
[2]) Rudolf Blaser, Eine Synthese des β-Naphtocumarons, Dissertation, Bern, 1922, 15.

freiem Aluminiumchlorid, und es tritt unter Salzsäureentwicklung eine heftige Reaktion ein, wobei sich die Lösung dunkel färbt, und beim Abkühlen scheidet sich ein festes Produkt aus.

Wenn alles Aluminiumchlorid zugegeben ist, wird das Reaktionsgemisch unter Rückflusskühlung auf ein auf 75° erwärmtes Wasserbad gesetzt, und von Zeit zu Zeit der Kolben kräftig geschüttelt. Nach Verlauf von $1^1/_2$ Stunden giesst man die Reaktionsmasse langsam unter stetem Umrühren auf 600 gr. Eis, dem 80 gr. Natriumbikarbonat zugesetzt wurden. Während dieser Operation schlägt die Farbe des Produktes in hellgelb um. Aus dieser schwachsauren Masse wird das β-Naphtocumaranon durch Destillation mit Wasserdampf isoliert, was mindestens 18 Stunden dauert, da das β-Naphtocumaranon mit Wasserdämpfen schwer flüchtig ist. Im Destillat scheidet es sich in weissen Flocken ab. Diese werden filtriert und auf Ton abgepresst. Aus 10 gr. β-Naphtoxylessigsäure erhielt ich auf diese Weise 7 gr. β-Naphtocumaranon, was einer Ausbeute von 77% entspricht.

Einfacher erhält man es, wenn die Reaktionsmasse nach dem Verdunsten des Benzols abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet wird. Dieses rohe β-Naphtocumaranon fühlt sich schmierig an, lässt sich aber gut zu weieren Reaktionen verwenden.

20 gr. β-Naphtoxylessigsäure lieferten auf diese Weise 17 gr. Rohprodukt, was einer Ausbeute von 94% entspricht.

Aus Alkohol umkristallisiert, bildet das β-Naphtocumaranon Nädelchen, die am Lichte sich schwach gelb färben und bei 136° schmelzen. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln gut löslich.

Kondensation des β-Naphtocumaranons mit Anisaldehyd.

4-5-Benzolo-4'-methoxybenzal-cumaranon.

(Formel pag. 18)

1 gr. (1 Mol.) β-Naphtocumaranon wird mit 0,75 gr. (1 Mol.) Anisaldehyd in warmem Alkohol aufgelöst und mit 15 cm^3 25% Kalilauge versetzt.

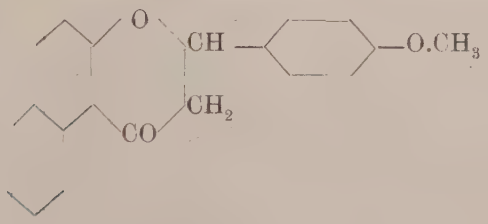
Es scheidet sich ein gelbbrauner Niederschlag ab, der aus Methylalkohol unter Tierkohlezusatz mehrmals umkristallisiert wurde. Ich erhielt aus diesem Lösungsmittel gelbe Nädelchen vom Smp. 170°, die sich in conc. Schwefelsäure mit blutroter Farbe ohne Fluoreszenz auflösen.

Analyse:

0,0714 gr. Substanz:	0,2079 gr. CO_2 und	0,0341 gr. H_2O.
$C_{20}H_{14}O_3$	Ber: 79,44% C	4,67% H
	Gef: 79,41% C	4,59% H

Umwandlung des 2'-Oxy-4-methoxy-5'-6'-benzolochalkons in das Flavanonderivat.

4'-Methoxy-5-6-benzolo-β-flavanon.



3 gr. des Chalkonderivates löste ich in Alkohol auf und kochte die Lösung, indem ich 150 cm³ 1,5% Natronlauge langsam zugab, 3 bis 4 Stunden lang. Der Alkohol wird dann bis zur beginnenden Kristallabscheidung abdestilliert, worauf man den Kolbeninhalt mit Salzsäure ansäuert, damit das Filtrieren leichter vor sich geht. Es scheidet sich ein gelb bis brauner Niederschlag ab, und die überstehende Flüssigkeit trübt sich stark. Der Niederschlag wird abfiltriert und unter Tierkohlezusatz aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält feine, weisse, glitzernde Nädelchen vom Smp. 148°.

Analyse:

0,1840 gr. Substanz:	0,5312 gr. CO_2 und	0,0882 gr. H_2O.
$C_{20}H_{16}O_3$	Ber: 78,94% C	5,26% H
	Gef: 78,74% C	5,32% H

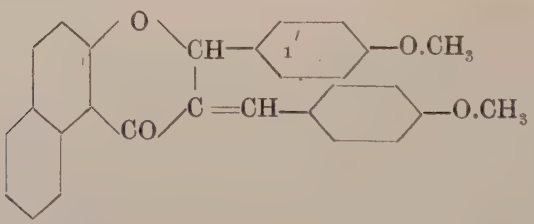
Aufbau des 4'-Methoxy-5-6-benzolo-β-flavanons aus 1-Aceto-2-Naphtol und Anisaldehyd.

Man versetzt in einem Rundkolben 3 gr. 1-Aceto-2-Naphtol (1 Mol.) mit 2 gr. Anisaldehyd (1 Mol.) und 100 cm^3 1,5% Natronlauge und erhitzt die Komponenten auf dem Wasserbade 4 Stunden lang unter Rückflusskühlung. Nach dem Abkühlen säuert man das Ganze mit 25% Essigsäure an. Es scheiden sich gelbbraune Kristalle ab, die mehrmals aus Alkohol unter Tierkohlezusatz umkristallisiert werden. Man erhält reinweisse Nädelchen vom Smp. 148°.

Die Kristalle färben sich beim Betupfen mit conc. Schwefelsäure rot; ihre schwefelsaure Lösung ist rein gelb. Gibt man ein wenig Wasser hinzu, so tritt deutlich Fluoreszenz auf.

Flavindogenid aus Anisaldehyd und 4'-Methoxy-5-6-benzolo-β-flavanon.

3-Anisal-4'-methoxy-5-6-benzolo-β flavanon.



2 gr. 4'-Methoxy-5-6-benzolo-β-flavanon (1 Mol.) und 0,9 gr. Anisaldehyd (1 Mol.) werden in der Hitze in der nötigen Menge Alkohol aufgelöst. Man gibt noch ungefähr ein Viertel des Volumens absoluten Alkohol hinzu, erhitzt zum Sieden und leitet bis zur Sättigung gut getrocknete, gasförmige Salzsäure ein, wobei sich die anfangs fast farblose Flüssigkeit nach ungefähr zwanzig Minuten rot zu färben beginnt. Nach zirka $2^1/_2$ Stunden ist die Reaktion beendet. Man überlässt die Lösung 10 bis 24 Stunden sich selbst, wobei sie eine dunkelweinrote

Färbung annimmt und versetzt sie dann mit viel Wasser. Der sich abscheidende Niederschlag ist gelb gefärbt. Wird derselbe aus Methylalkohol umkristallisiert, so erhält man goldgelbe Blättchen vom Smp. 180°.

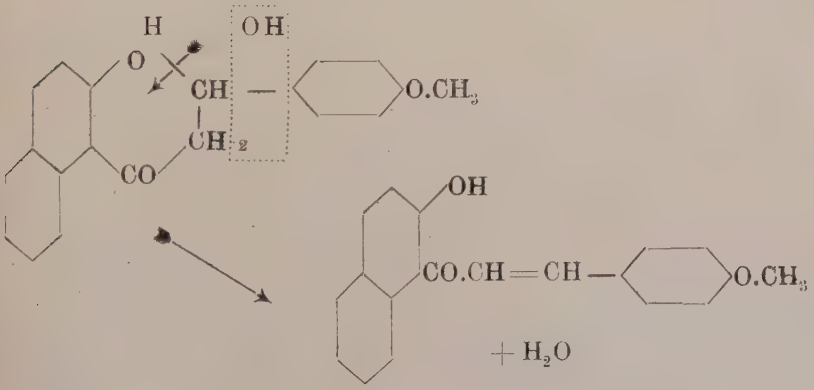
Die schwefelsaure Lösung ist blutrot gefärbt.

Analyse:

0,1254 gr Substanz: 0,3660 gr. CO_2 und 0,0590 gr. H_2O.
$C_{28}H_{22}O_4$ Ber: 76,62% C 5,21% H
Gef: 79,59% C 5,23% H

Aufspaltung des 4'-Methoxy-5-6-benzolo-β-flavanons zum 2'-Oxy-4-methoxy-5'-6'-benzolo-chalkon.[1])

2 gr. des 4'-Methoxy-5-6-benzolo-β-flavanons werden mit Natriumalkoholat (2 gr. Natrium + 5 gr. Alkohol) eine Stunde lang auf dem Wasserbade gekocht. Alsdann setzt man das dreifache Volumen Wasser hinzu und filtriert den rot gefärbten Niederschlag ab, Nach dem Auswaschen mit verdünnter Essigsäure, Wasser und Trocknen, wird er aus Alkohol umkristallisiert. Orange gefärbte Nadeln vom Smp. 132,5°.



[1]) Stanislaus Nitkowski, Zur Synthese des Fisetins, Dissertation, Bern, 1907, (pag. 27).

Ueberführung des 4'-Methoxy-5-6-benzolo-β-flavanons in das 4'-Methoxy-5-6-benzolo-β-flavon nach dem Verfahren von A. Löwenbein.[1])

1 gr. 4'-Methoxy-5-6-benzolo-β-flavanon wird in 40 cm³ Benzol aufgelöst, mit 3 gr. Phosphorpentachlorid versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung färbt sich orange, und es entwickelt sich Chlorwasserstoff. Nach einigen Minuten beginnt die Ausscheidung eines zinnoberroten Niederschlages. Dieser wird nach dem Erkalten scharf abgesaugt und in 30 cm³ Alkohol eingetragen, wobei unter Wärmetönung Zersetzung eintritt. Die erkaltete Lösung wird mit viel Wasser verdünnt, und das ausgeschiedene Flavonderivat abfiltriert. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man gelbe Nädelchen vom Smp. 163—164°.

Die schwefelsaure Lösung fluoresziert intensiv blau. Das auf diesem Wege erhaltene Flavonderivat ist identisch mit dem Verseifungsprodukte aus dem 2'-Acetoxy-4-methoxy-5'-6'-benzolo-chalkondibromid, was durch den Mischschmelzpunkt bestätigt wird.

3-Brom-4'-methoxy-5-6-benzolo-β-flavanon.

1 gr. des 4'-Methoxy-5-6-benzolo-β-flavanons (1 Mol.) wird mit 0,6 gr. Brom (2 Atm.), beide gelöst in Chloroform, versetzt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach kurzer Zeit entfärbt sich die anfänglich rotbraune Lösung unter Bromwasserstoffentwicklung. Nachdem das Chloroform bei Zimmertemperatur abgedunstet ist, kristallisiert man das rohe Produkt mehrmals aus Methylalkohol um.

Das Bromprodukt hat keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern nur einen Zersetzungspunkt. Es zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei 125—135°, manchmal erst bei 198—200°. Taucht man es in ein auf 150° erwärmtes Bad ein, so zersetzt es sich momentan unter Aufschäumen.

---

[2]) B. **57**, 1515, (1924).

Analyse:

0,1085 gr. Substanz: 0,0531 gr. AgBr.
$C_{20}H_{15}O_3Br$ Ber: 20,86% Br.
Gef: 20,82% Br.

Verseifung des 3-Brom-4'-methoxy-5-6-benzolo-β-flavanons.

4'-Methoxy-5-6-benzolo-β-flavon.

(Formel pag. 18.)

Mit 8% Kalilauge bei Zimmertemperatur.

Da das 3-Brom-4'-methoxy-5-6-benzolo-β-flavanon in kaltem Alkohol sehr schwer löslich ist, wird 1 gr. desselben in Pyridin aufgelöst, mit der gleichen Menge Alkohol und dann mit 50 cm³ 8% Kalilauge versetzt. Die Lösung färbt sich orangerot, und nach einiger Zeit fällt ein hellgelber, gallertiger Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen zusammenballte und sich leicht abfiltrieren liess. Ich erhielt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol feine, citronengelbe Nädelchen vom Smp. 163°.

Beim Betupfen der Kristalle mit conc. Schwefelsäure werden sie rot. Die schwefelsaure Lösung ist rein gelb und fluoresziert intensiv blau.

Der auf diesem Wege erhaltene Körper ist identisch mit dem Verseifungsprodukte aus dem 2'-Acetoxy-4-methoxy-5'-6-' benzolo-chalkondibromid.

4'-Oxy-5-6-benzolo-β-flavon.

a) 0,5 gr. 4'-Methoxy-5-6-benzolo-β-flavon wird mit etwas Essigsäureanhydrid versetzt, um das Zusammenballen zu vermeiden, und dann mit Jodwasserstoffsäure (D. 1,96) 4 Stunden lang gekocht.

Die Entalkylierung gelang auf diese Weise nicht.

Das 4'-Methoxy-5-6-benzolo-β-flavon wurde durch diese Operation nur einer Reinigung unterworfen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol erhielt ich schöne, weisse Nädelchen vom Smp. 163—164°. Der Mischschmelzpunkt des Ausgangsmaterials und des vermeintlichen entalkylierten Produktes lag bei 162—164°.

Wird die so gereinigte Verbindung mit conc. Schwefelsäure betupft, so färbt sie sich gelb, und die schwefelsaure Lösung fluoresziert intensiv blaugrün.

b) 0,5 gr. 4′-Methoxy-5-6-benzolo-β-flavon wird in einem kleinen Schottkolben mit 30 cm^3 Jodwasserstoffsäure (D. 1,96) versetzt und 10 Stunden unter fleissigem Umschütteln gekocht. Hierauf setzt man Wasser zu, giesst die Lösung in 40% Natriumbisulfitlösung und schüttelt gut durch. Der sich ausscheidende, orangefarbene Niederschlag wird abfiltriert und mit Natriumbisulfitlösung so lange ausgewaschen, bis er vollständig halogenfrei ist.

Das gutgewaschene, getrocknete und fein pulverisierte Produkt mit verdünnter Natronlauge behandelt, geht fast vollständig mit gelbgrüner Farbe in Lösung. Durch Ansäuern mit conc. Salzsäure scheidet sich das 4′-Oxy-5-6-benzolo-β-flavon als gelbe, allmählich rotbraun werdende gallertige Masse ab, die sich jedoch gut abfiltrieren lässt.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren des entalkylierten Produktes aus Methylalkohol, erhielt ich kleine gelbbraune Prismen vom Smp. 295°.

Beim Betupfen der Kristalle mit conc. Schwefelsäure färben sich dieselben gelb; die schwefelsaure Lösung fluoresziert intensiv blau; die Lösung in verdünnter Natronlauge ist gelb.

Analyse:

0,0720 gr. Substanz: 0,2086 gr. CO_2 und 0,0278 gr. H_2O
$C_{19}H_{12}O_3$ Ber: 79,16% C 4,16% H
Gef: 79,01% C 4,29% H

4′-Acetoxy-5-6-benzolo-β-flavon.

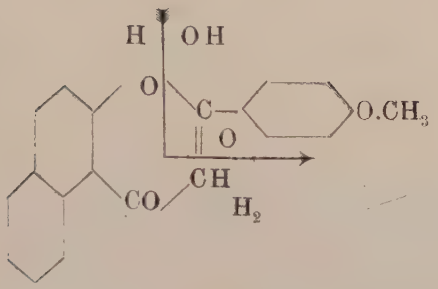
4′-Oxy-5-6-benzolo-β-flavon wird mit der gleichen Menge entwässertem Natriumacetat versetzt, mit Essigsäureanhyrid überschichtet und einige Minuten erhitzt. Dann wird das Ganze in Wasser gegossen, wobei sich ein Oel abscheidet, das nach kurzer Zeit erstarrt.

Aus Methylalkohol umkristallisiert, erhielt ich hellbraune Nädelchen vom Smp. 191°.

Analyse:

0,0996 gr. Substanz: 0,2800 gr. CO_2 und 0,0378 gr. H_2O.
$C_{21}H_{14}O_4$ Ber: 76,36% C 4,24% H
Gef: 76,30% C 4,07% H

Spaltung des 4'-Methoxy-5-6-benzolo-β-flavons.



1 - Aceto - 2 - Naphtol

\+

Anissäure

1 gr. 4'-Methoxy-5-6-benzoloβ-flavon wird in eine warme Lösung von 2 gr. metallischem Natrium in absolutem Alkohol eingetragen und 10 Stunden unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade gekocht.

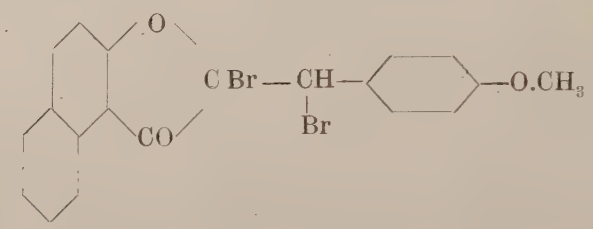
Durch Behandlung mit Wasserdampf vertreibt man den Alkohol, säuert den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure an und unterwirft das Ganze nochmals der Wasserdampfdestillation. Es geht eine milchige Flüssigkeit über, aus der in geringer Menge ein gelblichweisser Niederschlag ausfällt, der bei 64° schmilzt und 1-Aceto-2-Naphtol ist. Der Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat ergab keine Depression.

Der Destillationsrückstand wird mit warmer Natriumbikarbonatlösung ausgezogen, und das alkalische Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Es fällt ein weisser Niederschlag aus, der bei 184° schmolz, und Anisäure ist.

Versuche zur Darstellung von 4'-Methoxy-5-6-benzolo-β-flavonol.

Bromierung des 4-5-Benzolo-4'-methoxybenzal-cumaranons.

4-5-Benzolo-4'-methoxybenzal-cumaranon-dibromid.[1])



0,5 gr. des 4-5-Benzolo-4'-methoxybenzal-cumaranons (1 Mol.) wird mit 0,27 gr. (2 Atm.) Brom, beide gelöst in Chloroform, versetzt. Nachdem das Chloroform verdunstet war, blieb ein gelblich-weisser kristalliner Niederschlag zurück, der aus Methylalkohol umkristallisiert, weisse Kristallnädelchen lieferte, die bei 197° schmolzen.

Analyse:

0,1220 gr. Substanz: 0,0996 gr. AgBr.
$C_{20}H_{14}O_3Br_2$ Ber: 34,63% Br.
Ge.: 34,74% Br.

Verseifung des 4-5-Benzolo-4'-methoxybenzal-cumaranon-dibromides.[2])

Zu 0,25 gr. in Alkohol gelöstem 4-5-Benzolo-4'-methoxybenzal-cumaranondibromid lässt man in der Siedehitze 22 cm³ (2 Aequivalent) n/10 Kalilauge tropfen. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser, und es entsteht eine milchige, gelbgrüne Fällung, die durch Erwärmen zum Ausflocken gebracht wird.

---

[1]) Alb. Röthlisberger, Helv. **8**, 116 (1925).
[2]) K. v. Auwers und K. Müller, Ber. **41**, 4239, (1908).

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man gelbgrüne Nädelchen vom Smp. 167°, die sich in conc. Schwefelsäure blutrot auflösen und in verdünnter Natronlauge unlöslich sind. Der Mischschmelzpunkt mit dem 4-5-Benzolo-4'-methoxybenzal-cumaranon liegt bei 167°.

Es wurde also das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen.

Nach M. Nierenstein:[1])

Die Einwirkung von Amylnitrat auf 4'-Methoxy-5-6-benzolo-β-flavanon, gelöst in Alkohol, gelang auch unter den verschiedensten Versuchsbedingungen nicht.

Das 4'-Methoxy-4-5-benzolo-β-flavanon blieb unangegriffen.

Nach Pictet und Gams:[2])

Die vier bis 5 tägige Einwirkung von Amylnitrit und Natriumalkoholat auf 4'-Methoxy-5-6-benzolo-β-flavanon bei niederer Temperatur führte zu keiner Nitrosierung, es wurde ein kleiner Teil des Flavonkörpers aufgespalten. Ich konnte etwas 2'-Oxy-4-methoxy-5'-6'-benzolo-chalkon isolieren.

Nach K. Fries und R. Frellstedt:[3])

Die Einwirkung von Natriumnitrit auf 4'-Methoxy-5-6-benzolo-β-flavanon, gelöst in Eisessig, blieb erfolglos. Ich erhielt nur unverändertes 4'-Methoxy-5-6-benzolo-β-flavanon zurück.

Nach St. v. Kostanecki und Szabranski:[4])

3-Isonitroso-4'-methoxy-5-6-benzolo-β-flavanon.

Zu einer kochend heissen Lösung von 2 gr. 4'-Methoxy-5-6-benzolo-βflavanon, gelöst in 150 cm³ Alkohol, setzt man 7,5 gr. Amylnitrit und 30 gr. Salzsäure (1,19) abwechselnd in

---

[1]) M. Nierenstein, Zur Synthese des Myricetins, B. **61**, 361, (1928).
[2]) Pictet und Gams, Nitrosierung des Aceto-veratrons, B. **42**, 2947, (1909).
[3]) K. Fries und R. Frellstedt, B. **54**, 722, (1921).
[4]) St. v. Kostanecki und Szabranski, Zur Synthese des Flavonols, B. **37**, 2819, (1904).

kleinen Mengen zu, und die Lösung färbt sich intensiv gelbbraun. Auf Zusatz von Wasser zu der erkalteten Lösung, fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der nach einiger Zeit oelig wird. Durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge trennt man das Isonitrosoflavanon vom unangegriffenen Flavanonkörper. Man säuert die alkalische Lösung mit Salzsäure an, filtriert den ausgeschiedenen Niederschlag ab und löst ihn in Methylalkohol auf.

Indem man über die methylalkoholische Lösung bei Zimmertemperatur einen kräftigen Luftstrom streichen lässt, verdunstet rasch der grösste Teil des Lösungsmittels, und man erhält das Isonitrosoflavanon im festen Zustand als ein kristallines, braunes Pulver, welches bei ungefähr 90° unter Zersetzung schmilzt.

Analyse:

0,1134 gr. Substanz: 4 cm³ N. t = 15° C
p = 710 mm

$C_{20}H_{16}O_4N$ Ber: 4.20% N
Gef: 3,84% N

Verseifung des Isonitroso-4'-methoxy-5-6-benzolo-β-flavanons.

1 gr. Isonitroso-4'-methoxy-5-6-benzolo-β-flavanon wird in möglichst wenig Eisessig aufgelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt, mit 150 cm³ siedender 10% Schwefelsäure versetzt und kurze Zeit gekocht. Es bildet sich eine harzige, rötliche Masse, die ich nach dem Erkalten durch Umkristallisieren aus Methylalkohol zu reinigen versuchte. Nach langem Stehen fällt aus der methylalkoholischen Lösung ein feiner, gelber Niederschlag aus, dessen Menge zu gering war, um ihn untersuchen zu können.

Versuch zur Oxydation des Flavanons zum Flavonol mittelst Bleitetracetat.

2 gr. 4'-Methoxy-5-6-benzolo-β-flavanon werden in 20 cm³ Eisessig aufgelöst und 3 gr. Bleitetracetat[1]) zugesetzt. Das Ganze wird in einem kleinen Kolben auf dem Asbestteller einige Zeit gekocht, wobei die anfänglich orangefarbene Lösung eine braunschwarze Färbung annimmt.

---

[2]) Otto Dimroth und Robert Schweizer, B. 56, 1375, (1923).

Nun wird die noch heisse Lösung in viel Wasser gegossen, wobei sich ein gelbgrüner, käsiger Niederschlag abscheidet; er wird abfiltriert und aus Methylalkohol unter Tierkohlezusatz umkristallisiert. Aus der goldgelben Lösung scheiden sich nach einiger Zeit derbe Prismen ab, die bei 146° schmelzen und unveränderter Flavanonkörper waren, was durch den Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparate bestätigt wurde.

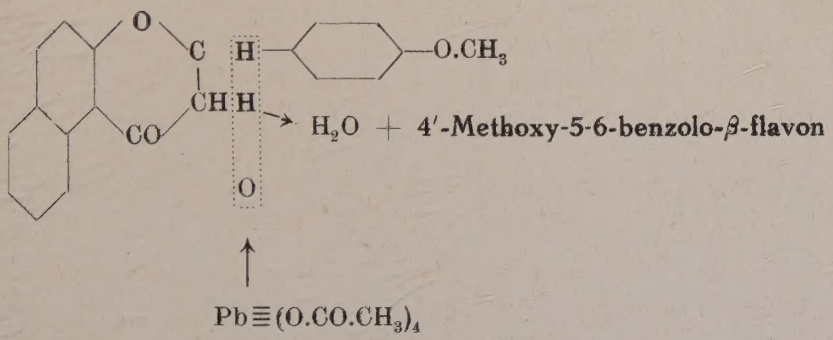
Das stark eingedampfte Filtrat versetzte ich mit Natronlauge und erhitzte es einige Minuten lang in der Annahme, dass der Flavonolkörper entstanden und in heisser alkoholischer Lauge unlöslich sei. Die gelbe Färbung schlug in rotorange um. Nach dem Abkühlen säuerte ich mit verdünnter Essigsäure an; es fiel ein gelbbrauner, gallertiger Niederschlag aus, der bei 158° bis 159° schmolz und in schwefelsaurer Lösung intensiv blaugrün fluoreszierte.

Das isolierte Produkt ist nicht das gesuchte Flavonolderivat, sondern 4'-Methoxy-5-6-benzolo-β-flavon, was ich durch das Verbrennungsresultat und durch den Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat (161°) beweisen konnte.

Analyse:

0,0905 gr. Substanz: 0,2627 gr. CO_2 und 0,0370 gr. H_2O.

$C_{20}H_{14}O_3$	Ber:	79,49% C	4,57% H
	Gef:	79,17% C	4,54% H



Curriculum vitae.

Ich wurde am 24. Oktober 1903 in Bern geboren, wo ich am Freien Gymnasium meine Schulbildung genoss und im Herbst 1923 das Maturitätsexamen absolvierte. Hierauf widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Bern. Seit dem 15. September 1927 bekleide ich die Stelle eines Vorlesungsassistenten bei Herrn Professor Dr. J. Tambor.